

BEST AVAILABLE COPY

PERIODIC STRUCTURE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

Patent number: JP2003098367

Publication date: 2003-04-03

Inventor: TAKEI MASASHI

Applicant: BANDO CHEMICAL IND

Classification:


- international: G02B5/23; G02B6/122; G02B6/13; G02B5/22;
G02B6/122; G02B6/13; (IPC1-7): G02B6/12; G02B1/02;
G02B5/18

- european: G02B5/23; G02B6/122P; G02B6/13; Y01N10/00

Application number: JP20010289772 20010921

Priority number(s): JP20010289772 20010921

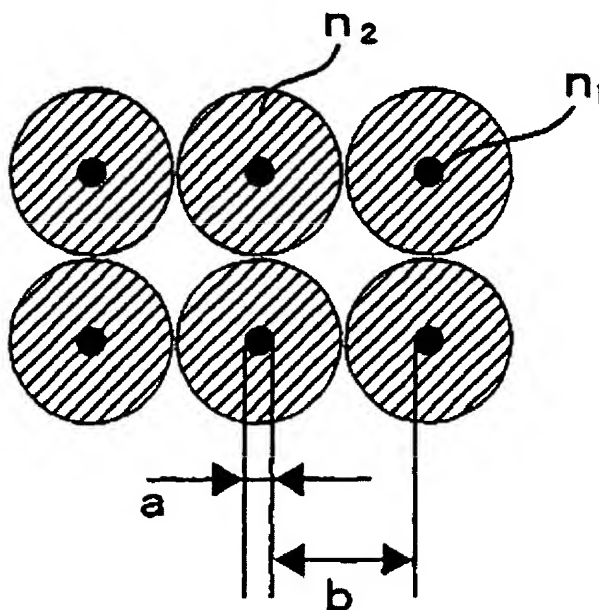
Also published as:

 WO03027727 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP2003098367

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a periodic structure having the high degree of freedom to the design of an optical property ratio and a length ratio to obtain a desired photonic property, and a manufacturing method for easily manufacturing the periodic structure with high accuracy. **SOLUTION:** In this periodic structure, at least one kind of particle having a two-layer or more layer structure in which adjacent layers are made of material with optical properties different from each other is arrayed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-98367

(P2003-98367A)

(43) 公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
G 0 2 B 6/12		C 0 2 B 1/02	2 H 0 4 7
1/02		5/18	2 H 0 4 9
5/18		6/12	Z
			N

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願2001-289772(P2001-289772)	(71) 出願人	000005061 バンドー化学株式会社 兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号
(22) 出願日	平成13年9月21日(2001.9.21)	(72) 発明者	武居 正史 神戸市兵庫区明和通3-2-15 バンドー 化学株式会社内
		(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男 (外1名)
		Fターム(参考)	2H047 KA03 LA18 LA21 PA06 RA08 TA05 TA11 TA41 2H049 AA01 AA31 AA33 AA43 AA44 AA55 AA56 AA58 AA59 AA60

(54) 【発明の名称】 周期的構造体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 所望のフォトニック特性を得るために、光学特性比や長さ比の設計自由度の高い周期的構造体、及び、それを精度良く、簡便に作製する製造方法を提供する。

【解決手段】 隣接する層が互いに光学特性の異なる材料から形成された二層以上の層状構造を有する少なくとも1種類の粒子が配列してなることを特徴とする周期的構造体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 隣接する層が互いに光学特性の異なる材料から形成された二層以上の層状構造を有する少なくとも1種類の粒子が配列してなることを特徴とする周期的構造体。

【請求項2】 隣接する層が互いに光学特性の異なる材料から形成された二層以上の層状構造を有する少なくとも1種類の粒子を、コロイド結晶化工程を経て、配列させることを特徴とする周期的構造体の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の周期的構造体からなることを特徴とする光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光変調素子、光記憶素子、光スイッチ、光センサ、バンドフィルタ素子、カラーディスプレイ素子、光導波路、光回路、分波器、レーザ素子、光遅延素子、偏光素子等への幅広い応用が可能であるフォトニック材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、フォトニック材料への関心が増加している。フォトニック材料は、一般的には屈折率が異なる複数の構成要素（物質）が、光の波長程度のオーダーで、一次元、二次元、又は、三次元的に並んだ周期的な構造を有する。このとき、二つの構成要素からなる系を例にとると、屈折率 n_1 の要素が占める長さ a と、屈折率 n_2 のもう一つの要素が占める長さ b との、長さ比 $a/(a+b)$ が、屈折率比 n_1/n_2 とともに重要な意味を持つ。これは、三つ以上の構成要素からなる系でも同じことである。屈折率に限らず、複素屈折率、誘電率、二次又は三次の非線形光学定数等の種々の光学特性を、所望の光学特性比と、所望の長さ比で自由に設計できることが望まれる。

【0003】このような周期的構造体を、設計の意図通りに、精度良く、かつ簡便に作製するのは非常に困難である。フォトニック材料に関してこれまでに提案されている技術としては、以下のようなものが挙げられる。特開2001-72414号公報には、フォトリソグラフィ法のような公知の技術を使ってSi/SiO₂基板上に作製したマイクロモールドに、ゾル溶液を流し込んで固化させて乾燥させて作製された、二次元的に周期的な空隙を持ったフォトニック結晶が記載されている。このようなマイクロモールドを用いる方法では、光学特性比や長さ比は設計通りに作れるが、モールドの作製に多大な労力を要すること、界面の欠陥が生じやすいこと、更に致命的なことには三次元構造体を作製する場合には、二次元構造体をナノメートルのオーダーで正確に積層しなければならないこと等の問題点があった。

【0004】特開2000-233999号公報には、コロイド結晶からなる三次元構造体のテンプレートを用意し、その空隙にコロイド結晶粒子より小さな直径を有

するナノ粒子の分散体を導入し、最終的にコロイド結晶を除去して作製した、周期性物質が記載されている。このようなコロイド結晶テンプレートを用いる方法では、テンプレートの作製と除去の工程が必ず必要なこと、そのため使用できる材料が限られること、また、最終的にコロイド結晶を除去する際に、加熱、衝撃、溶媒等の影響で、周期性が損なわれやすいこと、表面や界面の欠陥が生じやすいこと、更にはコロイド結晶粒子同士が接するために、長さ比を自由に設計できないこと等の問題点があった。

【0005】USP5281370には、コロイド結晶をテンプレートとしてでなく、周期的構造体の作製に直接利用することが記載されている。このような手段では、コロイド結晶粒子同士が接して周期的構造体を形成するので、特開2000-233999号公報に記載の技術と同様に、長さ比を自由に設計できないという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑み、所望のフォトニック特性を得るために、光学特性比や長さ比の設計自由度の高い周期的構造体、及び、それを精度良く、簡便に作製する製造方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、光学特性の異なる複数の構成要素からなる、一般的にコアシェル構造と呼ばれる構造（三層以上の構造でも可）を持つ粒子を使用することで、設計自由度が高い周期的構造体が簡便に精度良く作製できることを見出し、更に、このような粒子をコロイド結晶化させることで、一層簡便に精度良く周期的構造体を作製できることを見出し、本発明の完成に至った。即ち、本発明は、隣接する層が互いに光学特性の異なる材料から形成された二層以上の層状構造を有する粒子が配列してなる周期的構造体である。以下に本発明を詳述する。

【0008】本発明で用いられる粒子は、隣接する層が互いに光学特性の異なる材料から形成された二層以上の層状構造を有するものである。上記光学特性としては特に限定されず、例えば、屈折率、複素屈折率、誘電率、二次又は三次の非線形光学定数等を挙げることができる。上記粒子を構成する材料としては光学特性の異なる材料が複数種用いられるが、電界、磁界、pH、電解質濃度、温度、圧力、光の照射等の変化に応じて構造や性質が変化する材料を用いて、外場に応じて光学的特質が変化するような構成にしてもよい。

【0009】上記粒子の各層はそれぞれ光学特性が異なる材料から形成されるが、各層を構成する物質は単一材料からなるものでなくてもよく、例えば、屈折率を調整するために材料の異なる微粒子が混合されたものを用いることもできる。

【0010】上記粒子の層の数としては二層以上であれば特に限定されない。上記粒子としては、例えば、材料Aをコア材料として用いて、それを光学特性の異なる材料Bで覆ったコアシェル型粒子を用いることができる。このとき、所望の屈折率比を得るためには、コアとシェルに用いる材料を屈折率を考慮して選択すればよく、所望の長さ比を得るためには、コア部の粒径と、シェル部の厚みを調整すればよい。上記粒子としては、例えば、光学特性を調整するために、三層以上のコアシェル構造を持つ粒子であってもよい。このようなコアシェル型粒子の作製方法としては特に限定されず、公知の方法を使用することができる。

【0011】上記粒子としては、屈折率の低い材料として空気を利用するために、中空粒子を用いることもできる。上記粒子の形状としては特に限定されず、必ずしも球状でなくてもよく、例えば、立方体、直方体、棒状、円柱状、紡錘形状、楕円球状等を挙げることができる。

【0012】本発明の周期的構造体は、上記粒子を配列してなるものである。本発明の周期的構造体における、上記粒子の配列の形態としては、例えば、単純立方格子、面心立方格子、体心立方格子等の任意の格子構造を挙げることができる。

【0013】本発明の周期的構造体として、例えば、誘電率の異なるものを作るためには、用いる粒子の誘電率と長さ比を調整すればよく、意図的な周期性の欠陥を有するものを作るためには、粒径が同じで材料の異なる粒子を混合して用いてもよく、得られる周期的構造体の周期構造を制御するためには、異なる粒径や形状の粒子を混合して用いてもよい。

【0014】本発明の周期的構造体の製造方法として特に限定されないが、例えば、上記粒子をコロイド結晶化させることにより得ることができる。このようなコロイド結晶の作製方法としては特に限定されず、公知の方法を使用することができる。

【0015】コロイド結晶化により周期的構造体を製造するには、溶媒中で作製するのが最も簡単であるが、得られた周期的構造体は溶媒が存在する状態で用いられてもよく、乾燥等により溶媒を除去して用いられてもよく、更に加熱して周期構造体の表面を熱融着したり（Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) L714-L717）、溶媒に予め重合可能なモノマーと架橋剤や開始剤等とを添加して、周期的構造体を作製した後に、熱や光で重合して（USP5281370）、周期的構造体の機械的強度を上げて用いてもよく、また、コロイド結晶の空隙を適当な媒質で満たして光学特性を調整してもよい。上記粒子を、コロイド結晶化工程を経て、配列させる周期的構造体の製造方法もまた、本発明の1つである。

【0016】また、本発明の周期的構造体を構成する粒子や重合材料の設計、熱融着の条件等を調整すること

で、力学的性質等を調整して、応力にตอบสนองして光学の性質が変化するような構成にしてもよく、重合条件を変えて、周期的構造体を含む重合体の機械的強度を調整してもよい。本発明の周期的構造体が、所望の光学特性を得るように、溶媒の種類を選択したり、熱融着後に溶媒を導入したり、そのときに重合性材料を添加して最終的に重合させてもよい。

【0017】本発明によれば、上記粒子の設計段階で、コアとシェルの光学の性質や半径を調整して粒子を作製することで、コロイド結晶粒子同士が接して長さ比を自由に設計できないという問題も解決でき、設計の自由度が高く、更に設計通りのものが簡便に高精度で得られる。本発明では二層以上の層状構造を有する粒子から周期的構造を形成するので、所望の屈折率比や長さ比を任意に、簡単に調整することができる。

【0018】本発明の周期的構造体は、例えば、光変調素子、光記憶素子、光スイッチ、光センサ、バンドフィルタ素子、カラーディスプレイ素子、光導波路、光回路、分波器、レーザ素子、光遅延素子、偏光素子等の光学材料への幅広い応用が可能である。このような本発明の周期的構造体からなる光学材料もまた、本発明の1つである。

【0019】

【実施例】図1は、屈折率 n_1 の材料を用いて直径 a のコア粒子とし、屈折率 n_2 の材料をシェル殻にして、全体の直径を $a+b$ としたコアシェル型粒子を配列させた、周期的構造体の概念を示すための、ある断面における模式図である。図2は、コアに図1とは直径の異なる粒子を用いて、コアシェル型粒子全体の直径は図1と同一にした例である。このようにコア粒子の直径を変えることで、長さ比を所望の値にすることができる。図1及び図2に示した実施例は球状粒子を用いたものであるが本発明の周期的構造体に用いる粒子の形状は特に球状に限定されない。

【0020】また、図3には図1の粒子の空隙を屈折率 n_3 の物質で埋めた実施例を示した。所望のフォトニック特性を得るために、 n_3 は n_1 や n_2 と異なっている、一方と同じであっても良い。

【0021】上記コア粒子としては、例えば、硫化カドミウム、硫化鉛、砒化ガリウム、酸化ジルコニウム、酸化インジウム錫、酸化チタン、酸化シリコン、酸化アルミニウム等の無機物；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等の有機物からなるものを用いることができる。光学特性を調整するために、ある材料に異なる材料からなる粒子を分散させたものをコア粒子の材料として使用してもよい。上記コア粒子の粒径としては特に限定されないが、1～100nm程度が好ましい。

【0022】上記コア粒子を直接、又は、適宜公知の方法によるカップリング処理等で表面改質した上で、シェ

(4) 開2003-98367 (P2003-98367A)

ル殻で被覆して、コアシェル型粒子とする。上記シェル殻に用いられる材料としては、例えば、酸化シリコン等の無機高分子；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等の有機高分子を挙げることができる。上記コア粒子をシェル殻で被覆する方法としては公知の方法が使用でき、例えば、シード重合が使用できる。

【0023】得られたコアシェル型粒子の表面状態は、その後のコロイド結晶化への適合や光学特性の調整から、種々に改質できる。上記コアシェル型粒子の粒径としては特に限定されないが、10～10000nm程度が好ましい。

【0024】このようなコアシェル型粒子を適当な溶媒に分散させたうえで、適当な形状の容器中で静置してコロイド結晶化させて周期的構造体を得た。そして、乾燥炉で溶媒を除去し、そのまま融点程度に加熱して、コロイド結晶の機械的強度を増加させた。その後、シェル殻の材質にポリスチレンを選んだ場合には、スチレンモノマーと架橋剤と光重合開始剤とを溶媒に溶かしておいて、周期的構造体をゆっくりと浸漬させた。そして、減

圧して気泡を除去した上で、紫外線を照射して重合を進行了。その後、ゆっくりと乾燥させて溶媒を除去した。得られた周期的構造体の分光スペクトル測定からフォニックバンドギャップが観測された。

【0025】

【発明の効果】本発明は、上述の構成よりなるので、設計自由度の高い周期的構造体を得ることができ、また、それを精度良く、簡便に作製できる。

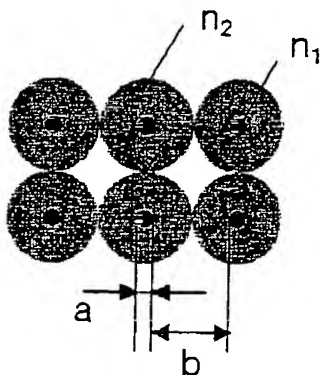
【図面の簡単な説明】

【図1】 屈折率 n_1 の材料を用いて直径 a のコア粒子とし、屈折率 n_2 の材料をシェル殻にして、全体の直径を $a+b$ としたコアシェル型粒子を配列させて得られた周期的構造体の断面を示す模式図である。

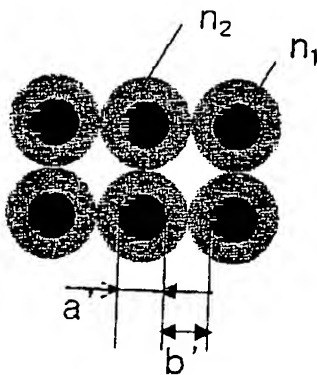
【図2】 屈折率 n_1 の材料を用いて直径 a' のコア粒子とし、屈折率 n_2 の材料をシェル殻にして、全体の直径を $a+b$ としたコアシェル型粒子を配列させて得られた周期的構造体の断面を示す模式図である。

【図3】 図1に示した周期的構造体のコアシェル型粒子の空隙を屈折率 n_3 の物質で埋めた状態を示す模式図である。

【図1】



【図2】



【図3】

